

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-338143

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/037

G03F 7/00

H01L 21/027

(21)Application number : 10-139626

(71)Applicant : HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS LTD

(22)Date of filing : 21.05.1998

(72)Inventor : OKANIWA KO  
FUJIEDA NAGATOSHI

## (54) POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE POLYIMIDE PRECURSOR RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF RELIEF PATTERN USING SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive type photosensitive polyimide precursor resin compsn. having good sensitivity in i-line exposure, shortening development time, having high resolution, developable with an aq. alkali soln. even in the form of a thick film and excellent in pattern forming property by incorporating a polyamic acid having a specified imidation rate, a naphthoquinonediazido compd. and a specified compd. having phenolic hydroxyl groups.

SOLUTION: The photosensitive polyimide precursor resin compsn. contains a polyamic acid (A) having 5-60% imidation rate, a naphthoquinonediazido compd. (B) and a compd. (C) having phenolic hydroxyl groups. Represented by the formula, wherein (n) is an integer of 0-3, each X is H, hydroxyl, amino or a monovalent org. group, at least one of the symbols X on one arom. ring is hydroxyl and R is a single bond or a divalent aliphatic group. The compsn. is applied on a substrate, dried, irradiated with active rays of light, developed with an aq. alkali soln. and heated to obtain the objective relief pattern.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 11.03.2003

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-338143 -

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037 5 0 1
7/00	5 0 2	7/00 5 0 2
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-139626

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月21日

(71) 出願人 398008295

日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社

東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号

(72) 発明者 岡庭 香

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内

(72) 発明者 藤枝 永敏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物及びこれを用いたレリーフパターンの製造法

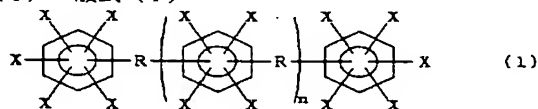
(57) 【要約】 (修正有)

後加熱処理するレリーフパターンの製造法。

【課題】 i 線露光で、感度よく、現像時間の短縮が図れ、高解像度で、厚膜においてもアルカリ水溶液現像が可能で、パターン性に優れるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物及び i 線露光で、感度よく、良好なレリーフパターンが形成できるレリーフパターンの製造法を提供する。

【解決手段】 (A) イミド化率が5～60%であるポリアミド酸、(B) ナフトキノンジアジド化合物及び

(C) 一般式 (1)

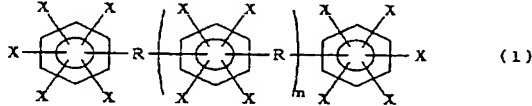


(nは0～3の整数、Xは水素原子、水酸基、等、1つの芳香族環にあるXのうち少なくとも1つは水酸基であり、Rは単結合又は2価の脂肪族基である) で示されるフェノール性水酸基を有する化合物を含有してなるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物並びにこの組成物を基板上に塗布し、乾燥後、活性光線照射を行い、現像

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) イミド化率が 5～6.0%であるポリアミド酸、(B) ナフトキノンジアジド化合物及び (C) 一般式 (1)

## 【化 1】



(nは0～3の整数であり、Xは水素原子、水酸基、アミノ基又は1価の有機基であり、1つの芳香族環にあるXのうち少なくとも1つは水酸基であり、Rは単結合又は2価の脂肪族基である)で示されるフェノール性水酸基を有する化合物を含有してなるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載のポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥後、活性光線照射を行い、アルカリ水溶液で現像し、次いで加熱処理することを特徴とするレリーフパターンの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ現像可能なポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物及びこれを用いたレリーフパターンの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は耐熱性に優れ、その性質がゆえ幅広く使用されている。特に半導体材料としては封止剤とチップの間の保護膜(バッファークोट)として用いられている。最近では半導体製造プロセス短縮のために、ポリイミド樹脂自体に感光性を付与し、塗布、露光、現像により容易にレリーフパターンを形成できるようにした、感光性ポリイミドが主流となつつある。半導体製造プロセスでは歩留まり向上及び低コスト化のため、8インチウエハの使用に代表されるように大径化の傾向がある。ウエハの大径化に対応してフォトリソプロセスはi線ステッパーを使用することが強く望まれている。また、軽薄短小を目的としてLOCパッケージが採用されている。LOCパッケージでは、リードフレームにバッファークोट側から半導体チップを熱圧着するが、このときの応力を緩和するために、バッファークोटを厚くする必要がある。

【0003】また、従来の感光性ポリイミドは有機溶媒を現像液とし、露光部を不溶化するネガ型であった。有機溶媒廃液は通常焼却処理をするが、環境保全の点からアルカリ水溶液現像の要求がある。また、一般に有機現像液に比較して、材料コスト、廃液処理コストの点からもアルカリ水溶液現像は有効である。ところがアルカリ水溶液現像では現像時のポリマの溶解性を制御するためにポリイミド前駆体であるポリアミド酸のカルボキシル基をエステル化し、アルカリ水溶液への溶解性

を抑制している。それと同時にポリマ鎖中に溶解性を補償するために別途、酸性の官能基をもったモノマを変性している。このため溶解性の制御が困難であるばかりでなく、ポリマ合成後、精製過程を含むのでコスト的にも不利となる。

【0004】このような感光性ポリイミドに対する要求をまとめてみると、i線露光が可能であること、厚膜化が可能であること、アルカリ水溶液現像が可能であること等であるが、言うまでもなくポリイミド本来の特性である高耐熱性は当然満たされている必要がある。ところが、ポリイミドは一般に光吸収が長波長域にまで延びており、i線(365nmの紫外線)透過率が低い。このような光学的性質をもつポリイミドに感光性を付与したものは、膜の深部まで光が到達せず、表面付近のみが光硬化あるいは光可溶化する。このため、5μm程度の薄膜では比較的容易にレリーフパターンを得ることが出来るが、10μm以上の膜厚では技術的に極めて難しい。

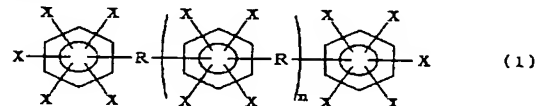
## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】請求項 1 記載の発明は、i線露光で、感度がよく、現像時間の短縮が図れ、高解像度であり、厚膜においてもアルカリ水溶液現像が可能で、パターン性に優れるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物を提供するものである。請求項 2 記載の発明は、i線露光で、感度がよく、現像時間の短縮が図れ、高解像度であり、厚膜においてもアルカリ水溶液を用いて現像して、良好なレリーフパターンが形成できる、レリーフパターンの製造法を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) イミド化率が 5～6.0%であるポリアミド酸、(B) ナフトキノンジアジド化合物及び (C) 一般式 (1)

## 【化 2】

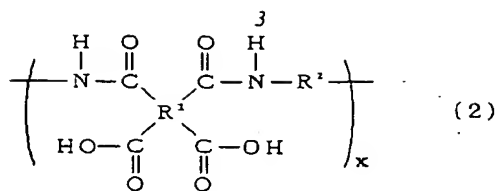


(nは0～3の整数であり、Xは水素原子、水酸基、アミノ基又は1価の有機基であり、1つの芳香族環にあるXのうち少なくとも1つは水酸基であり、Rは単結合又は2価の脂肪族基である)で示されるフェノール性水酸基を有する化合物を含有してなるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物に関する。また本発明は、前記のポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥後、活性光線照射を行い、アルカリ水溶液で現像し、次いで加熱処理することを特徴とするレリーフパターンの製造法に関する。

## 【0007】

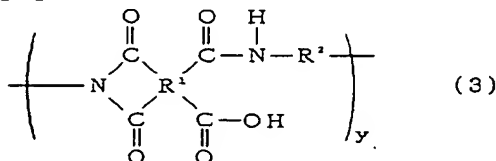
【発明の実施の形態】本発明において使用される(A)成分は、一般に、一般式(2)

## 【化 3】

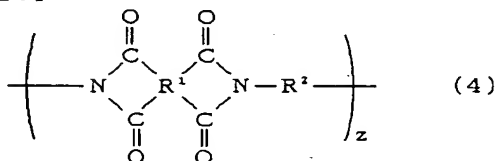


(式中、 $R^1$ は4価の有機基を示し、 $R^2$ は2価の有機基を示し、 $x$ は繰り返し単位の数を示す)で表される繰り返し単位と、一般式(3)及び/又は一般式(4)

【化4】



【化5】



(式中、 $R^1$ は4価の有機基を示し、 $R^2$ は2価の有機基を示し、 $y$ 及び $z$ は繰り返し単位の数を示す)で表される繰り返し単位とを有する、部分イミド化されたポリアミド酸である。

【0008】上記一般式(2)、一般式(3)及び一般式(4)で示される繰り返し単位において、 $R^1$ で示される4価の有機基は、通常ジアミンと反応してポリイミド前駆体を生成しうるテトラカルボン酸、その二無水物又はそれらの誘導体の残基であり、具体的には芳香環を含む基が好ましく、炭素原子数として6~40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが挙げられる。 $R^1$ における4個の結合部位はいずれも芳香環上に直接存在するものであることが好ましい。これらの結合部位は、2組の2個の結合部位に分けられ、その2個の結合部位が芳香環のオルト位又はペリ位に位置するものであることが好ましい。前記の2組は同一の芳香環上に存在してもよいし、各種結合を介して結合している別々の芳香環上に存在してもよい。これらのうち、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環1つからなる基、これらの芳香環が単結合を介して2~3個繋がった基は剛直な構造であるので、高耐熱性、低熱膨張性等の点で好ましく、また、2以上の芳香環を有する基であって、芳香環の間の結合として、エーテル基、メチレン基、カルボニル基を有するものはi線透過性の点で好ましい。

【0009】一般式(2)、(3)及び(4)において、 $R^2$ で示される2価の有機基は、通常、テトラカル

ボン酸又はその誘導体と反応してポリイミド前駆体を形成し得るジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であり、芳香環を含む基が好ましく、炭素原子数として6~40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが挙げられる。 $R^2$ の2個の結合部位は芳香環上に直接存在することが好ましく、この場合同一の芳香環上に存在しても異なった芳香環上に存在してもよい。これらの中で、二つ以上の芳香族環が、エーテル基、メチレン基若しくはカルボニル基のいずれかを介して結合する構造を有する基又は少なくとも一つのアルキル基が置換基として存在するフェニレン構造を有する基が、i線透過性が良好であるので好ましい。

【0010】本発明で用いる前記構造を有するポリアミド酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより得られる。テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 2, 5, 6-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジントトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレントトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の公知のテトラカルボン酸二無水物が単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0011】これらのうち、1つの芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物であるピロメリット酸二無水物や、複数の芳香環が単結合を介して結合した構造のテトラカルボン酸二無水物であるビフェニルテトラカルボン酸二無水物などは剛直なポリマー構造をつくり、高耐熱性、低熱膨張性の点で好ましい。また、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物のような芳香

族環の間の結合がエーテル基、メチレン基、カルボニル基を有するテトラカルボン酸二無水物は、i線透過性は良いので好ましい。

【0012】ジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル等の芳香族ジアミン化合物などが挙げられる。

【0013】これらの中で、テトラカルボン酸二無水物と同様に、フェニレンジアミン、ナフタレンジアミンなど、1つの芳香環を有するジアミンや複数の芳香環が単結合を介して繋がった構造のジアミンは剛直なポリマー構造をつくるので、高耐熱性、低熱膨張性の点で好ましい。また、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなど、2つ以上の芳香族環の間の結合のうち少なくとも一つ以上がエーテル基、メチレン基、カルボニル基またはスルホン基を有する芳香族ジアミン化合物、特に、エーテル基を有する芳香族ジアミン化合物はi線透過性に優れるので好ましい。さらに、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルのような、少なくとも一つのアルキル基が置換基として存在する少なくとも一つのフェニレン構造を有する芳香族ジアミン化合物であって、そのアルキル基が、それぞれの芳香族環の間の単結合に対してオルト位に位置するフェニレン構造を有する芳香族ジアミン化合物は、i線透過性が良好で、しかも耐熱性、低熱膨張性に優れるので好ましい。

【0014】このようにテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物から得られる(A)ポリアミド酸は、それ自体カルボキシル基を有するため、アルカリ可溶である。ここで、ポリイミド前駆体合成の際に加熱処理等の

イミド化処理を行うと、ポリマーの一部がイミド化し、酸価が小さくなる(イミド化率が大きくなる)。酸価の大小はアルカリ水溶液に対する溶解性を左右し、酸価が大きい場合には溶解度が高く、小さい場合には低くなる傾向にある。本発明においては、この一部イミド化により、イミド化率が5~60%となるように調製される。イミド化率とは、前記一般式(1)、(2)及び(3)において、各繰返し単位の数の関係として、 $(z+y/2) \times 100 / (x+y+z)$ で与えられる値と一致するものであり、ポリアミド酸のカルボキシル基の量を測定して計算することができる。この値はアルカリ水溶液に対する溶解性を左右し、この値が5%未満又は60%を超えると、適度な溶解性を有するポリイミド前駆体が得られない。同様の点でイミド化率は5~55%であることが好ましく、10~50%であることがより好ましい。

【0015】なお、本発明におけるイミド化率は、電位差滴定装置を用いて、KOH標準水溶液による電位差滴定により、カルボキシル基の量を測定し、計算することができる。また、本発明において用いるポリアミド酸の分子量としては、重量平均分子量で3,000~200,000が好ましく、10,000~100,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算し、値を得ることができる。

【0016】本発明における(B)成分であるナフトキノンジアジド化合物は、感光剤であり、光によりカルボン酸を発生して、露光部の溶解性を高める。なお、感光剤として一般的に知られる、いわゆる光酸発生剤は、本発明では十分な効果は得られない。ナフトキノンジアジド化合物としては通常、オルトキノンジアジドスルホン酸エステルが用いられる。これらのオルトキノンジアジドスルホン酸エステルは、オルトキノンジアジドスルホン酸クロライドと、フェノール性水酸基を有する化合物との縮合反応によって得られる。オルトキノンジアジドスルホン酸成分としてはたとえば1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸等が挙げられる。また、フェノール性水酸基を有する化合物としてはたとえば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン等が挙げられる。(B)成分の配合量としては、通常、(A)成分100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、5~20重量部の範囲がより好ましい。

【0017】本発明における(C)フェノール性水酸基を有する化合物としては、前記一般式(1)で示されるものであるが、一般式において、Xは水素原子、水酸

、アルキル基（例えば炭素原子数 1～5 のもの）等の置換基等や、ポリアミク酸とのイオン結合をもたせるためにアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基（例えばアルキル基の炭素原子数 1～5 のもの）などであってもよく、またこのほかに、X が (B) のナフトキノンジアジド化合物が付加した型のものとさせることも可能である。また、R で示される基が、2 価の脂肪族基である場合としては、メチル基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

【0018】具体的には、メチレンビスフェノール、4,4'-エチリデンビスフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[1-メチル-エチリデン]ビス(2-メチルフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-(1,3-ジメチルブチリデン)ビスフェノール、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4,4'-オキシビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタノールの二核体、4,4',4'',-メチリデントリスフェノール、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4,4',4''-エチリデントリス(2-メチルフェノール)等の三核体、4,4',4'',4'''-(1,2-エタンジリデン)テトラキス(2-メチルフェノール)、4,4',4'',4'''-(1,2-エタンジリデン)テトラキスフェノール、2,2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]等の四核体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。(C)フェール性水酸基を有する化合物は、(A)成分 100 重量部に対して、1～50 重量部配合することが好ましく、5～20 重量部配合することがより好ましい。

【0019】本発明における感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物は、通常溶媒 (D) に溶解される。前記溶媒 (D) としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-アチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミ、N,N-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスルトリアミド、ジメチルイミダゾリジノン、N-アセル-ε-カプロラクタム等が挙げられ、(A)成分、(B)成分及び (C)成分を溶解するものであれば特にの種類を限定するものではない。

【0020】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、さら、シリコン基板に対する接着性増強剤として、有機ラン化合物、アルミキレート化合物、ケイ素含有ポリイミド酸などを含むことができる。ケイ素含有ポリアミ酸は、前記一般式 (2) 中の R<sup>2</sup> を与えるアミンとし、ジアミノシロキサジを用いて製造することができ

10

20

30

40

50

る。有機シラン化合物としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセトネートアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。これらを用いる場合は、その種類によりその量は異なるが、形成した膜と基板との接着性と残膜率の許容幅の点から、(A)成分 100 重量部に対して、1～50 重量部が好ましく、2～20 重量部がより好ましい。

【0021】以上により得られる本発明の感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物は、例えば、超 LSI 等の半導体素子のバッファークコート膜、α線遮蔽膜、層間絶縁膜として使用することができる。特にこれら用途のうちバッファークコート膜として使用する場合、本発明の組成物は、厚膜化可能なので、塗布、プリベイク、露光、現像によりレリーフパターンを得た後、加熱により硬化した膜は、チップにかかる応力を緩和することができる。そのため、チップをリードフレームに接着する LOC 構造に好適である。本発明の組成物を用いてレリーフパターンを得るには通常のホテルソグラフィ工程に従うことができる。まず、本発明の樹脂組成物を回転塗布機により塗布し、ホットプレート上で溶媒を揮発させ、半硬化膜を得る。この後、i 線ステッパ等の各種露光機により所用のフォトマスクを通して露光する。この後、必要に応じて露光後加熱 (PEB; post exposure bake) 処理を行い、現像を行う。

【0022】現像液としては、通常、アルカリ水溶液が用いられ、典型的には苛性カリ、苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の水酸化四級アンモニウム、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液が用いられる。また、リンス液としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブ、水等が用いられる。レリーフパターンを得た後加熱によりポリマー膜を硬化させるが、この際にポリアミク酸の開環脱水反応が起こりイミド化するものと考えられる。このときの加熱温度は 150～450℃の範囲で行われることが好ましい。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

製造例 1

窒素流下で 9.60 g の 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、28.51 g の 2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2.38 g の 1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチ

ルジシロキサンを300gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、アミン溶液を調整した。この溶液を氷冷し、約15℃に保ち攪拌下で59.51gの粉状のビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物を加え、ウォーターバス80℃で3時間加熱攪拌反応させ、約80ポイズのポリマ溶液を得た。このときのイミド化率を、電位差滴定装置(COMTITE-900、平沼産業(株)製)により測定したところ(以下の例でも同様に測定)、28%であった。また重量平均分子量は50,000であった(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法、標準ポリスチレン換算値。以下同様)。

#### 【0024】製造例2

2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノ-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/2.2のモル比で反応させた化合物を得た。

#### 【0025】製造例3

4,4'-ジアミノジフェニルスルホンとナフトキノ-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/2のモル比で反応させた化合物を得た。

#### 【0026】実施例1

製造例1で得られたポリマ溶液100gに製造例2で得られた化合物を2.5g、4,4'-エチリデンビスフェノールを2.5g加え2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み7μmの塗膜を得た。このウエハをi線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200~1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリンスし、レリーフパターンを得た。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量400mJ/cm<sup>2</sup>で50×50μm<sup>2</sup>の解像度が確認された。

#### 【0027】実施例2

製造例1で得られたポリマ溶液100gに製造例2で得られた化合物を2.5g、4,4'-エチリデンビスフェノールを3g加え2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み7μmの塗膜を得た。このウエハをi線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200~1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリンスし、レリーフパターンを得た。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量350mJ/cm<sup>2</sup>で20×20μm<sup>2</sup>の解像度が確認された。

#### 【0028】実施例3

製造例1で得られたポリマ溶液100gに製造例2で得られた化合物を2.5g、4,4'-エチリデンビスフ

エノールを3.5g加え2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み7μmの塗膜を得た。このウエハをi線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200~1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリンスし、レリーフパターンを得た。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量300mJ/cm<sup>2</sup>で10×10μm<sup>2</sup>の解像度が確認された。

#### 【0029】実施例4

製造例1で得られたポリマ溶液100gに製造例2で得られた化合物を2.5g、4,4',4"-エチリデントリス(2-メチルフェノール)を2.5g加え2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み7μmの塗膜を得た。このウエハをi線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200~1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリンスし、レリーフパターンを得た。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量400mJ/cm<sup>2</sup>で20×20μm<sup>2</sup>の解像度が確認された。

#### 【0030】実施例5

製造例1で得られたポリマ溶液100gに製造例2で得られた化合物を2.5g、2,2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]を2.5g加え2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み7μmの塗膜を得た。このウエハをi線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200~1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリンスし、レリーフパターンを得た。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量300mJ/cm<sup>2</sup>で20×20μm<sup>2</sup>の解像度が確認された。

#### 【0031】比較例1

製造例1で得られたポリマ溶液100gに製造例2で得られた化合物を2.5g加え2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み7μmの塗膜を得た。このウエハをi線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200~1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。パドル式の現像装置を用い、水酸化



(7)

特開平 1 1 - 3 3 8 1 4 3

11

12

フルアンモニウム 2. 3 8 重量 % 水溶液で現像液でリンスし、レリーフパターンを得た。これを顕微鏡で観察すると露光量  $500 \text{ mJ/cm}^2$  で  $1 \mu\text{m}^2$  の解像度が確認された。

【効果】請求項 1 記載のポジ型感光性ポリイミド組成物は、i 線露光で、感度がよく、現像時

り水溶液現像が可能で、パターン性に優れる。従って、半導体デバイスの LOC 用バッファコート膜用途に好適である。さらに材料の製造工程が簡便でコスト的にも有利である。請求項 2 記載のレリーフパターンの製造法によれば、i 線露光で、感度がよく、現像時間を短縮でき、高解像度であり、厚膜においてもアルカリ現像液を用いて現像して、良好なレリーフパターンが形成できる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**